

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-129212

(43)Date of publication of application : 09.10.1981

(51)Int.Cl.

C08F299/02
C08F 2/48
// G03F 7/10

(21)Application number : 55-032044

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 13.03.1980

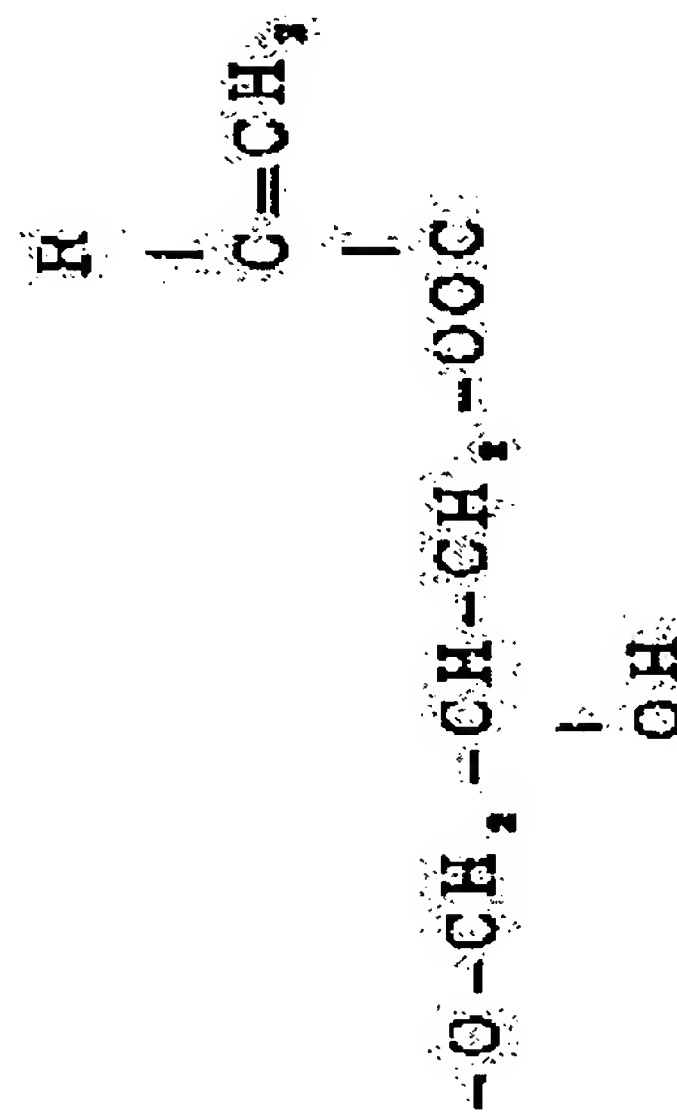
(72)Inventor : FUJIKAWA JUNICHI
TANIGUCHI MASA HARU

(54) PHOTSENSITIVE POLYAMIDE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To make it possible to produce a material for relief printing plates having excellent picture reproducibility and flexibility, by preparing a composition containing an alcohol-soluble polyamide, a compound having both a vinyl group and an epoxy group in the molecule and a specific polyfunctional vinyl monomer.

CONSTITUTION: Titled photosensitive polyamide resin composition comprises (A) 100pts.wt. alcohol-soluble polyamide, (B) 0.1W50pts.wt. compound having both a vinyl group and an epoxy group in the same molecule and (C) 10W200pts.wt. polyfunctional vinyl monomer having a MW of below 2,000 and at least two groups represented by the formula, wherein R is H or CH₃. This polyfunctional vinyl monomer can be prepared, for example, by the addition reaction between a polyglycidyl ether and (meth)acrylic acid. Titled composition can provide high picture reproducibility by short-time irradiation with ultraviolet rays and can also provide a flexible relief image.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—129212

⑬ Int. Cl.³
C 08 F 299/02
2/48
// G 03 F 7/10

識別記号

1 0 2

庁内整理番号

7919—4 J
6505—4 J
7267—2 H

⑭ 公開 昭和56年(1981)10月9日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑮ 感光性ポリアミド樹脂組成物

⑯ 特 願 昭55—32044

⑰ 出 願 昭55(1980)3月13日

⑱ 発 明 者 藤川淳一

大津市園山一丁目1番1号東レ
株式会社滋賀事業場内

⑲ 発 明 者 谷口雅治

大津市園山一丁目1番1号東レ
株式会社滋賀事業場内

⑳ 出 願 人 東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目
2番地

明 細 書

1. 発明の名称 感光性ポリアミド樹脂組成物

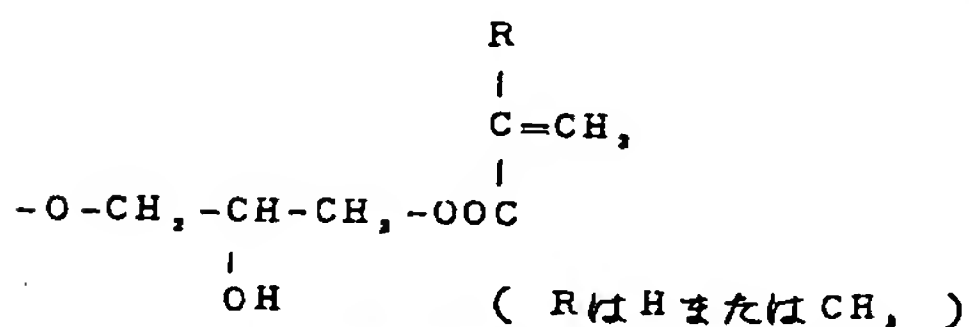
2. 特許請求の範囲

(I) A. アルコール可溶性ポリアミド100重量部

B. 同一分子中にビニル基とエポキシ基とを
有する化合物 0.1 ~ 50 重量部

C. 分子量2000以下で下記の結合を2個
以上有する多官能ビニルモノマ

10 ~ 200 重量部



から成ることを特徴とする感光性ポリアミド樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

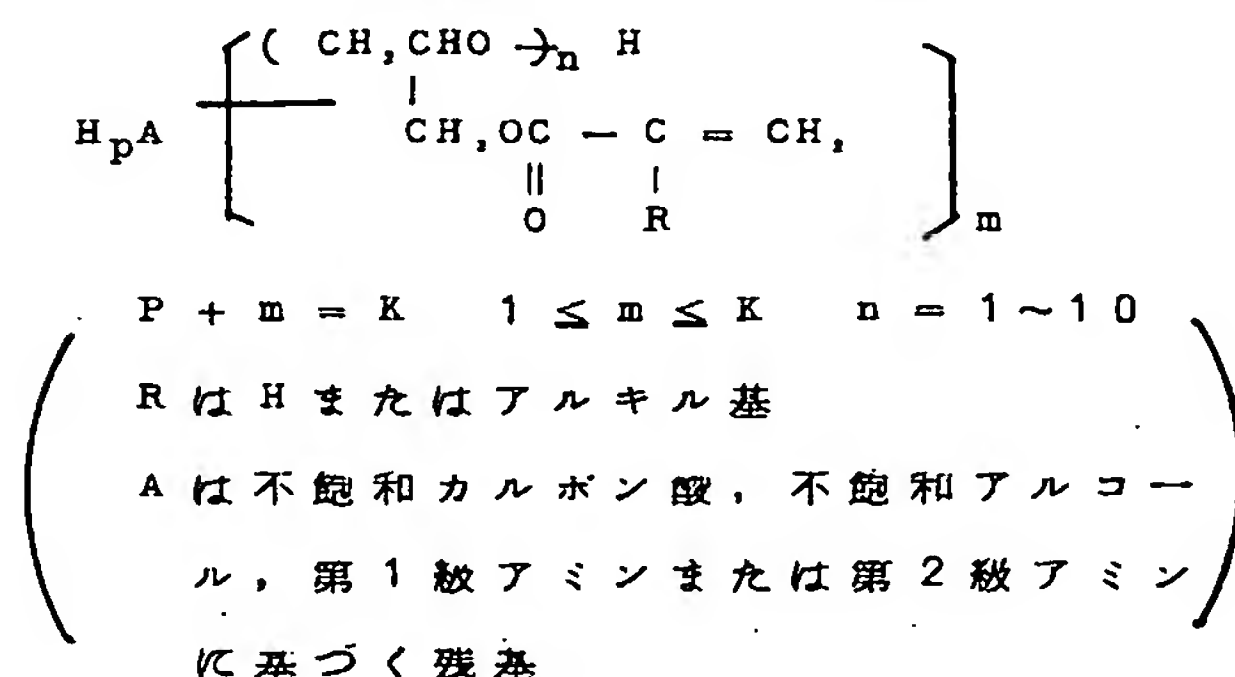
本発明は新規な感光性樹脂組成物に関するものであり、特に高度の画像再現性を有し、かつ柔軟性に富む凸版材料を与えるポリアミド樹脂組成物に関するものである。

高度の画像再現性を有する感光性ポリアミド樹脂組成物を得る方法として、1個のビニル基と1個のエポキシ基を有する化合物をポリアミドに反応させることによつて2重結合を導入したポリアミドのみからなる感光性樹脂が提案されている(特公昭47-16062, 47-45583, 特公昭49-23304)。

しかしながら、2重結合を有するポリアミドのみから成る感光性樹脂はポリアミド類の易動度が小さいために感度が低いため高度の画像再現性を得るためには活性光線の露光時間を非常に長くしなければならぬ。また活性光線が照射されない非画線部は、洗い出し速度が非常に遅いという欠点もある。このような欠点を改良する方法として、2重結合を導入したポリアミドに光不溶化剤として単官能のビニルモノマを使用する系が提案されている(特公昭47-45585, 特公昭49-13442, 特開昭49-40349)。例えば、特公昭47-45585においては、光不溶化剤として水酸基末端を有する単官能ビニルモノマである

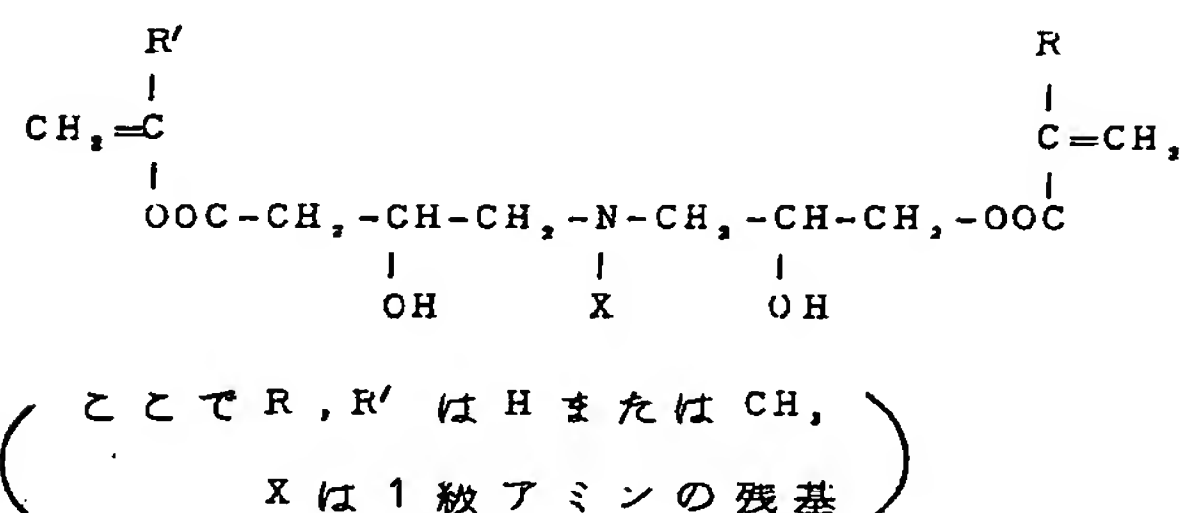
オキシアルキル(メタ)アクリレートを使用する系を提案している。しかし、この系では光重合によつて生成する架橋構造は単官能ビニルモノマと2重結合が導入されたポリアミドから形成されているために3次元化されていないので、現像溶剤に対する耐性が不足している。そのため網点が現像中に溶出して崩れるという問題が発生する。特に現像時間を延長した場合にはレリーフの崩れが著しい。このような欠点を解決する手段として、特公昭49-13442および特開昭49-40349では多官能ビニルモノマを光不溶化剤として使用する系が提案されている。しかしながら、特開昭49-40349で述べられているポリエーテル系、ポリエステル系、ビスアクリルアミド系の通常が多官能ビニルモノマはポリアミドに対する相溶性に乏しいのでこれらの多官能ビニルモノマが保存テスト中に感光層表面に析出する現像が認められる。したがつて、長期の品質保証を必要とする感光性樹脂版材として使用することは不可能である。また、特公昭49-13442では多官能ビニルモノ

マとして不飽和カルボン酸、不飽和アルコール、第1級アミンまたは第2級アミンから選ばれた少なくとも1種と(メタ)アクリル酸グリシジルを反応せしめて得られる下記的一般式を有する多官能ビニルモノマを使用することを提案している。



この多官能ビニルモノマは、特開昭49-40349で提案されている通常が多官能ビニルモノマと比較すると、ポリアミドとの相溶性が良好である。この原因は、不飽和カルボン酸、不飽和アルコール、第1級アミンまたは第2級アミンの有する活性水素と(メタ)アクリル酸グリシジルのエポキシ基が反応することによつて生成する-OH

基に起因するものと考えられる。しかしながら、不飽和カルボン酸、不飽和アルコールまたは第2級アミンについては活性水素が1個であるために付加する(メタ)アクリル酸グリシジルも1個であり、生成する多官能ビニルモノマは分子中に-OH基を1個しか含有していないのでポリアミドとの相溶性が不十分である。そのため湿度80%以上の高湿度条件や、温度が35℃~40℃の高湿条件などの過酷な保存テストを行うと多官能ビニルモノマの析出が発生する。また、夏期に長期間室内保存しても多官能ビニルモノマが版材の表面に析出する問題が発生する。第1級アミンと(メタ)アクリル酸グリシジルを反応させる場合には、第1級アミンには2個の活性水素があるので2個の-OH基が生成する。したがつて、ポリアミドとの相溶性は極めて良好であり高温高湿の過酷な条件で保存テストを行なつても析出現象は認められない。しかしながら、第1級アミンを使用した場合には2重結合は次のような構造式で結びつけられることになる。



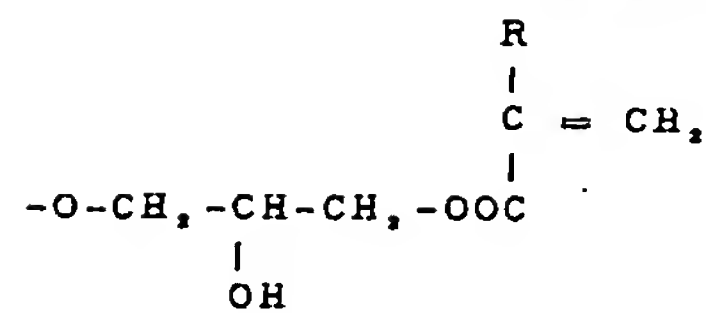
これから明らかなように実質的には窒素原子1個で2個の(メタ)アクリル酸グリシジルが結びつけられることになり、2重結合間の実質分子量はアクリル酸グリシジルの2分子付加したときが最小で272、メタアクリル酸グリシジルの2分子付加した場合が最大で300となる。このように2重結合間分子量が272~300と比較的小さいことおよび2重結合間にはエステル結合やエポキシエステル結合などの比較的剛直な化学結合しか存在しないことから、この多官能ビニルモノマが光重合して生成する架橋構造はきわめて剛直なものとなる。しかも、ポリアミドに2重結合が導入されているためにポリアミド鎖自体も剛直な

架橋構造に化学結合で完全に組み込まれているので露光版は非常に硬く脆いものになる。このように硬くて脆い版は、印刷中に版が版胴からはがれたり、レリーフにクラックが入るなどの重大な問題が発生する。

本発明者らは、2重結合を導入したポリアミドとの相溶性が良く、高度の画像再現性と露光版の柔軟性を兼ね備えた多官能ビニルモノマについて鋭意検討した結果本発明に到達した。

本発明は、次の各成分から成ることを特徴とするポリアミド系感光性樹脂組成物に関するものである。

- A. アルコール可溶性ポリアミド100重量部
- B. 同一分子中にビニル基とエポキシ基とを有する化合物 0.1～50重量部
- C. 分子量2000以下で下記の結合を2個以上有する多官能ビニルモノマ10～200重量部



(Rは H または CH₃)

以下に本発明の各成分について詳細に説明する。

A成分のアルコール可溶性ポリアミドは、2塩基性脂肪酸とジアミン、ω-アミノ酸、ラクタムあるいはこれらの誘導体から公知の方法によつて合成される線状ポリアミドであり、ホモポリマだけではなく、コポリマ、ブロックポリマなども使用しうる。主鎖を構成する炭素原子あるいは窒素原子上に置換基を有するポリアミドも使用できる。代表的な例を示すと次のようなものが挙げられる。

ナイロン3, 4, 5, 6, 8, 11, 12, 13, 6・6, 6・10, 13・13, メタキシリレンジアミンとアジピン酸からのポリアミド, トリメチルヘキサメチレンジアミンあるいはイソホロンジアミンとアジピン酸からのポリアミド, ε-カプロラクタム/アジピン酸/ヘキサメチレンジアミン/4,

物。

このビニル基とエポキシ基とを同一分子中に有する化合物は光不溶化剤の一成分として使用されるが、ポリアミド溶液との混合中や、その後の脱泡などの熟成工程においてその一部はポリアミドの末端のアミン結合と容易に反応することによつてポリアミドに2重結合を導入する働きをする。このことは、これらの化合物をポリアミド溶液に添加すると混合および熟成過程において急速かつ経時的にアミン末端量が減少することから定量的に追跡できる。また、アミン末端と反対側にあるカルボキシル末端量もアミン末端よりはかなり遅いが経時的に減少するのでカルボキシル末端ともエポキシ基が反応して2重結合が導入されている可能性がある。ポリアミド末端とエポキシ基の反応を十分に行なわせるために、B成分のエポキシ基を有するビニルモノマを他の光架橋成分よりも先に仕込んだり、反応温度を上げたり、トリエチルベンジルアンモニウムクロライドなどのエポキシの開環触媒を加えたりすることが好ましいが、

4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン, ε-カプロラクタム/アジピン酸/ヘキサメチレンジアミン/ポリエチレングリコールジアミンなどの共重合ポリアミド, N, N'-ジ(γ-アミノプロピル)ピペラジンアジベート/ε-カプロラクタム共重合体などの塩基性第3級窒素有するポリアミドおよびこれにアクリル酸などのアンモニウムイオンを形成しうる四級化剤を加えたポリアミドも使用できる。またポリアミドは1種のみならず、2種以上を混合して使用することも可能である。

B成分の同一分子中にビニル基とエポキシ基とを有する化合物としては次のようなものが例示されるが、これらに限定されるものではない。

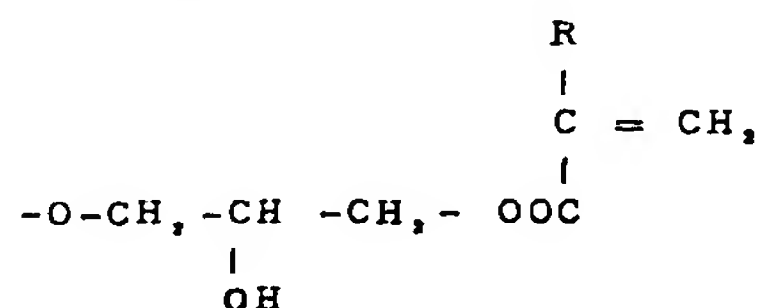
アクリル酸グリシジル, メタクリル酸グリシジル, α-クロルアクリル酸グリシジル, N-グリシジルアクリルアミドなど。

一般のエポキシ樹脂(ジエポキサイド)の一方のエポキシ基にビニル基を有するカルボン酸, アミン, アルコールなどのエポキシ基と反応しうる基を有する化合物を反応させ得られる不飽和化合

そのような特別の手段をとらなくとも60~80℃に保つたポリアミド溶液との混合、脱泡、熟成などの工程中に容易にポリアミド末端と反応して一定量の2重結合を導入することが可能である。ポリアミド末端との反応と併行して、ポリアミドの溶剤であるアルコールや水の活性水素とエポキシ基の反応が起こるために、B成分のエポキシ基を有するビニルモノマは経時的にアルコールや水が付加したビニルモノマに変性されることがエポキシ基残存量の定量から推定される。このようにして副生したビニルモノマは活性光線照射によつて生成する架橋構造の緻密さを低下させたり、重合速度自体を低下させる働きをするために画像再現性悪化の原因となる。このような理由から、B成分を多量に加えた場合には副生するビニルモノマの悪影響を無視することができない。B成分がポリアミド100重量部に対して50重量部をこえると悪影響が顕在化するので添加量の上限は50重量部である。添加量を過度に少なくするとポリアミド末端への2重結合導入量が不足するた

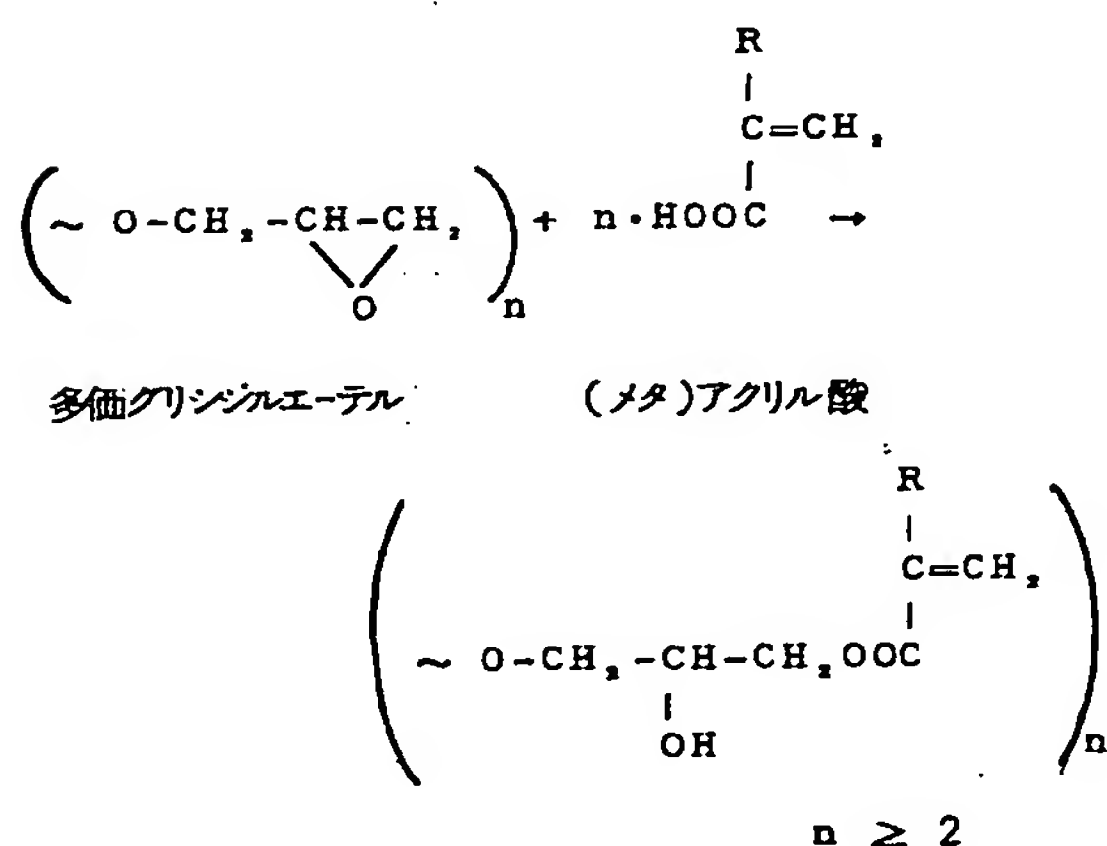
めに画像再現性の改良効果が低下するが、0.1重量部程度の微量添加でも無添加に比較して改良効果は顕著である。したがつて添加量の下限は0.1重量部程度である。以上の理由から、B成分の同一分子中にビニル基とエポキシ基を有する化合物の添加量は、ポリアミド100重量部に対して0.1~50重量部であり、好ましくは1~20重量部が良好である。

C成分の分子量2000以下で下記の結合を2個以上有する多官能ビニルモノマは、多価グリシジ

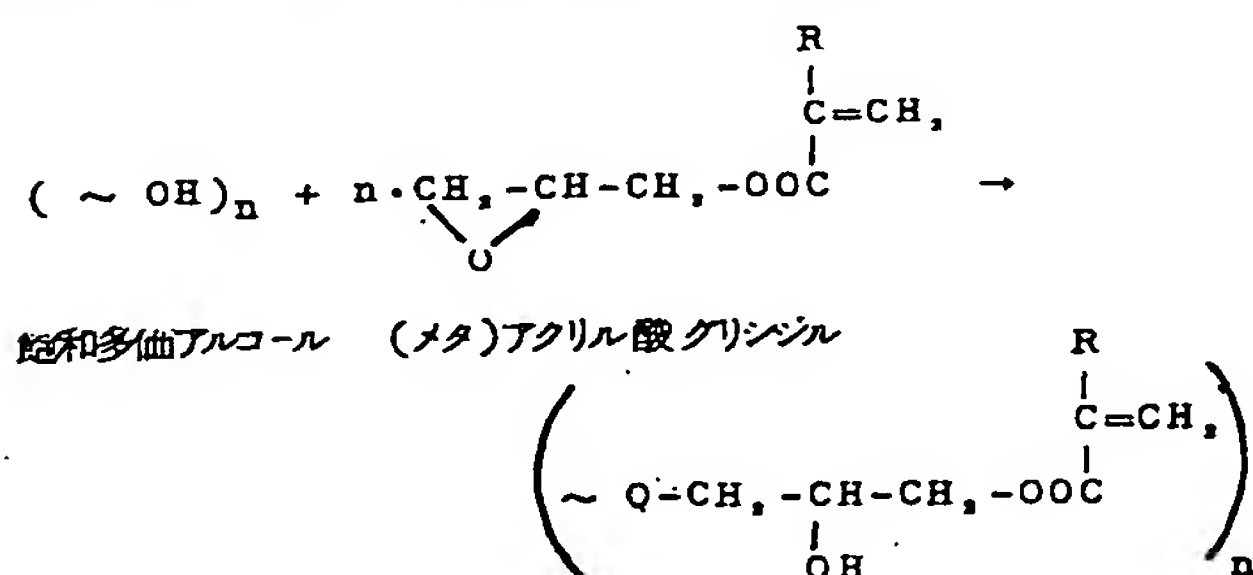


(RはHまたはCH₃、)

ルエーテルと(メタ)アクリル酸との下記のような付加反応で合成することができる。



また、飽和の多価アルコールと(メタ)アクリル酸グリシジルの付加反応でも同様の構造式を有する化合物が下記の反応式で合成される。



定量的に反応させるためには多価グリシジルエーテルと(メタ)アクリル酸を付加させる方法の方が容易である。

この多官能ビニルモノマの合成に使用されるグリシジルエーテルとしては次のようなものが挙げられる。エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテルなどである。

(メタ)アクリル酸グリシジルと反応させる飽和多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどが挙げられる。

C成分の多官能ビニルモノマは同一分子中に2

個以上の—OH基を持つているのでポリアミドとの相溶性がきわめて良好である。湿度80%以上や、温度35℃以上の過酷な保存テストを行なっても多官能ビニルモノマが感光層表面に析出する現象は全く認められない。しかし、分子量が2000を越えると2個以上の—OH基を持ついてもポリアミドとの相溶性がやや不足して過酷な保存テストでは析出現象が見られるので分子量は2000以下であることが必要である。またC成分の多官能ビニルモノマを使用した場合には、露光後も柔軟な版材を得ることが可能である。このように柔軟な版材が得られる原因は、2重結合を結びつける分子鎖中に柔軟性を付与するエーテル結合(—O—)が導入されているためと考えられる。エーテル結合は、分子鎖を中心とする回転運動が容易であるためにエステル結合だけで構成されている多官能ビニルモノマよりもきわめて柔軟な架橋構造が光重合時に生成するものと考えられる。また、多価グリシジルエーテルや多価アルコールとして分子鎖の長いものを選択すれば2重結合間

の分子量が長くなるために生成する架橋構造はさらに柔軟になる。しかし、C成分の分子量が2000以上になると2重結合間の距離が過大となるために生成する架橋構造の緻密さが不足して画像再現性に低下傾向が認められるので、この面からもC成分の分子量は2000以下でなければならない。このようにC成分の多価グリシジルエーテルと(メタ)アクリル酸または飽和多価アルコールと(メタ)アクリル酸グリシジルとの付加反応によつて合成される多官能ビニルモノマは良好なポリアミドとの相溶性と、露光後の版の柔軟性を同時に満足するすぐれた光架橋成分である。C成分の添加量は版材に対する要求性能によつて決定されるが、ポリアミド100重量部に対して10重量部以下であれば硬化性が不足して長時間の光照射が必要となるので10重量部以上が必要である。ポリアミド100重量部に対してC成分が200重量部以上になると架橋密度が過剰となるために版に脆さが出てくるので添加量は200重量部以下でなければならない。このような理由か

らC成分の添加量はポリアミド100重量部に対して10～200重量部、好ましくは20～150重量部である。

本発明組成物において、刷版硬度調節の目的でC成分以外の多官能ビニルモノマを副次的に併用することは可能である。そのような多官能ビニルモノマもポリアミドとの一定の相溶性がなければならないので、不飽和アルコールと(メタ)アクリル酸グリシジルの付加反応物、不飽和カルボン酸と(メタ)アクリル酸グリシジルと付加反応物、1級アミンまたは2級アミンと(メタ)アクリル酸グリシジルの付加反応物、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレートなどの分子中に—OH基を有するものが好ましい。

また、版材に対して高度の柔軟性が要求される場合には、C成分やそれ以外の副次的に使用する多官能ビニルモノマ以外に単官能ビニルモノマを併用することも可能である。このような単官能モノマもポリアミドに対して相溶性の良いことが必

要である。このような単官能ビニルモノマとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、フタル酸水素(メタ)アクリロイルオキシエチル、 β -ヒドロキシエチル- β' (メタ)アクリロイルオキシエチル、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレートなどの—OH基を有する単官能ビニルモノマ、サクシノイルオキシエチル(メタ)アクリレートなどの—COOH基を有する単官能ビニルモノマ、アクリルアミド、メタアクリルアミドなどのアクリルアミド類が使用可能である。

また、版内へさらに、活性光線による非重合性の有機化合物を残留させることにより、露光版をさらに柔軟化したり、非画線部の洗い出し速度を改良することも可能である。このような非重合性有機化合物は、版作製時の乾燥工程で飛散しないことが必要なので非揮発性または揮発性の低いことが必要である。またポリアミドとの相溶性が悪

い場合には、これらの非重合性成分が感光層表面に析出するので相溶性については十分留意しなければならない。このような非重合性成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリンなどの多価アルコール類、N-ブチルベンゼンスルホンアミド、N-ブチルトルエンスルホンアミドなどのスルホンアミド類、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン類、ε-カプロラクタム、アジピン酸などのナイロンの原料物質も使用することができる。一般にこれらの非重合性物質を多量に残留させると、画像再現性の低下が見られることが多いが、ポリアミドに2重結合を導入した場合にはポリアミド100重量部に対して非重合性物質を50重量部程度残留させても画像再現性の低下がほとんど認められないという特徴もある。

本発明の組成物の光硬化反応をすみやかに行わせるための光増感剤としては、従来公知の化合物はすべて使用することができる。例えば、ベンゾ

イン類、ベンゾフェノン類、アントラキノン類、ベンジル類、ジアセチル類などが挙げられる。光増感剤の量は、組成物の全量に対して0.01~10重量%の範囲で使用することが望ましい。

本発明の組成物の保存安定性を増すために従来公知の熱重合禁止剤はすべて使用することができる。好ましい禁止剤としては、フェノール類、ハイドロキノン類、カテコール類などが挙げられ、組成物の全量に対して0.001~5重量%の範囲で使用することが好ましい。

本発明の組成物の通常の製造は、A成分のポリアミドをアルコール系溶媒に加熱溶解した後、B成分のエポキシ基とビニル基を有する化合物を加えて、60~80℃で30分~2時間反応させ、次いでC成分の多官能ビニルモノマをはじめとする光架橋剤および光増感剤、熱重合禁止剤等を添加して加熱攪拌して十分に混合する。B成分のエポキシ基とビニル基をもつ化合物はポリアミド末端と混合過程およびその後の脱泡、熟成の過程で経時的に反応してポリアミドに2重結合が導入さ

れる。

上記の混合溶液から感光層を形成せしめるには、溶剤を留去し乾燥した後粒状化したものを支持体上にプレス等を使用して加熱加圧して感光層を形成する方法をとることができる。または、乾式製膜法によりシート化し、支持体上にこのシートを接着して感光層を形成することも可能である。あるいは、直接に支持体上に乾式製膜して感光層を得ることもできる。支持体としては、鉄、ステンレス、アルミニウム、銅などの金属板、ポリエチレンテレフタレートなどの合成樹脂シート、ステレン-ブタジエンゴムなどの合成ゴムシートが用いられ、感光層を0.1~1.0mmの厚さに形成することが好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物を用いて印刷版用レリーフ像を形成するには、上記のようにして作製した感光層上に透明画線部を有するネガタイプフィルムを密着し、通常300~400nmの波長を中心とする紫外光を照射することによつて感光性組成物を硬化させる。次いで、非画線部に相当

する部分をアルコールと水の混合液または水単独で洗い出すことによつて画線部に相当するレリーフ像が支持体上に形成される。

本発明の感光性樹脂組成物は、短時間の紫外線照射によつて高度の画像再現性を与え、かつ柔軟なレリーフ像を得ることが可能である。これは、B成分のエポキシ基とビニル基を有する化合物がA成分のポリアミド末端に反応することによつてポリアミドに2重結合が導入され、C成分の多官能ビニルモノマの光重合によつて形成される柔軟性のある架橋構造にポリアミドが化学結合で直接組み込まれるためである。また、ポリアミドとC成分の相溶性が良好であるために長期間にわたる保存をしても多官能ビニルモノマの版面への析出などのトラブルは全く発生しない。

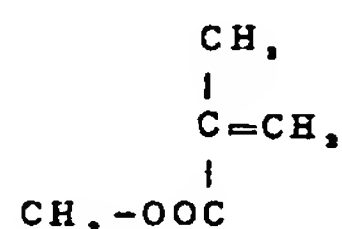
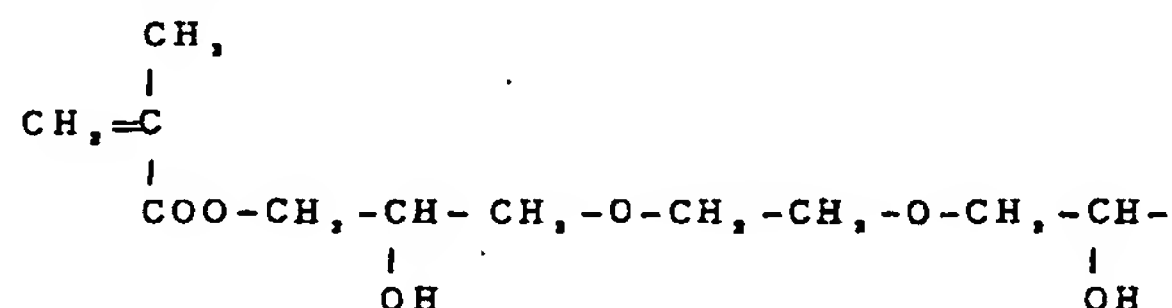
次に実施例により具体的に説明する。

ここで用いる部は全て重量部によるものである。

実施例1

エチレングリコールジグリシジルエーテル1モルとメタクリル酸2モル、トリエチルベンジルア

ンモニウムクロライド1重量%, ハイドロキノンモノメチルエーテル0.1重量%を3ツロフラスコ中に入れて窒素ガス流通下で80℃に加温して撹拌した。反応10時間で酸価が1以下となつたので反応を終了した。得られた反応物の赤外吸収スペクトルを調べた結果, 次のような2官能ビニルモノマが生成していることがわかつた。



アルコール可溶性ポリアミドとして東レナイロンCM-9000(東レ製)を選び, このポリアミド100部をエタノール160部と水40部の混合溶媒中に100℃で3時間加熱溶解した。その後80℃まで降温してメタクリル酸グリシジ

ルを5部添加して1時間撹拌した。次いで, 上記のエチレングリコールジグリシジルエーテルとメタクリル酸の付加反応によつて得られた2官能ビニルモノマを85部, 光増感剤としてジメチルベンジルケタール2部, 熱重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル0.1部を添加して80℃で2時間撹拌して十分に溶解混合させた。

このようにして得られた原液をポリウレタン系接着剤をあらかじめ塗布した厚さ200μのポリエステルフィルム上に乾燥後の感光層の厚さが750μとなるように流延した。これを60℃のオーブンに6時間入れて溶媒を完全に揮発除去した。このようにして得られた基板つきシートの感光層表面にエタノール/水=80/20(重量比)の溶剤を薄く塗布し, その表面を100μのポリエステルフィルムでカバーしたのち10日間暗所に放置した。

この版材のカバーフィルムをハク離し, 感光層表面に感度測定用グレイスケールネガ(Stouffer社製 21 steps Sensitivity Guide) および画

像再現性評価用ネガフィルム(133と3%, 5%, 10%網点, 200μおよび300μ独立点, 50μおよび70μ細線部あり)をおき, ㈱オーク製作所製ジェットプリンタ2000で1分30秒露光した。

露光後, ブラシ式洗い出し機でエタノール/水=80/20(重量比)の洗い出し液を用いて液温30℃で洗い出しを行なつた。洗い出し時間3分で非画線部が完全に溶出し, レリーフ像を得ることができた。

グレイスケール部は16ステップまで残つており高感度であることがわかつた。画像部は3%網点, 200μ独立点, 50μ細線など微細な部分まで忠実に再現されていることが確認された。版の硬度はショアD硬度で55でありかなり柔軟性をもつものであつた。

このようにして得られた版材で印刷テストを行なつたところ, 画線の太りもなくシャープな刷り上りの印刷物が得られた。また, 版材が版胸からはがれるトラブルも発生しなかつた。

この版材を40℃, RH80%の高温, 高湿条件に6ヶ月入れて保存テストを行なつたが多官能ビニルモノマ等の析出は全く発生せず長期の品質保証が可能であることを確認した。

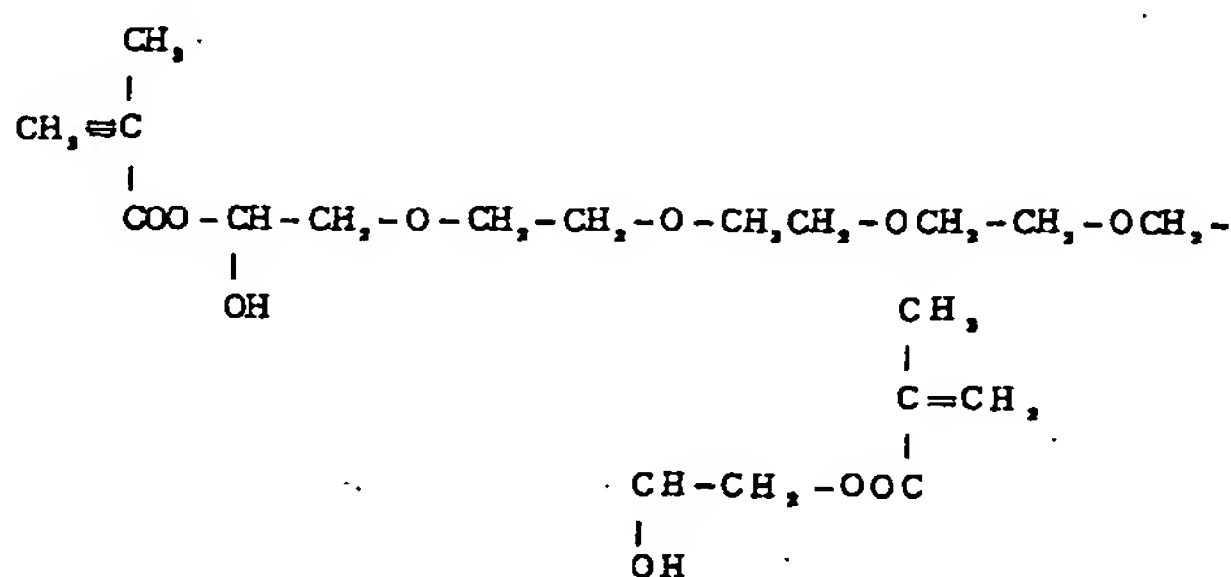
なお, 版材を分析した結果, ポリアミドの末端基の減量などからメタクリル酸グリシジルのうち約3部がポリアミドに付加していることが確認できた。

実施例2

プロピレングリコールジグリシジルエーテル1モルとアクリル酸2モルおよびトリエチルベンジルアンモニウムクロライド1重量%, ハイドロキノンモノメチルエーテル0.2重量%を3ツロフラスコに入れ, 80℃に加温しつつ撹拌して反応させた。8時間反応させて酸価が1以下になつたので反応終了し, 赤外スペクトルを調べて次のような2官能ビニルモノマが生成していることを確認した。

得られた生版のカバーフィルムをはがし、実施

の残存量を分析しつつ反応を進めた。反応時間 10 時間で反応率が約 80% に到達したが、その後は反応率の上昇が見られないので 12 時間で反応終了とした。反応液を 3 回水洗して未反応のトリエチレングリコールとグリシジルメタクリレートを除去した後、赤外吸収スペクトルをとると下記の 2 官能ビニルモノマが生成していることが確認できた。



ポリアミドとして、東レナイロン C M - 8000 (東レ製製品) を選び、これをエタノール/水 = 90/10 (重量比) に加熱溶解させた。ポリアミド 100 部に対して N - グリシジルアクリルアミド 15 部を添加し、80℃で1時間混合攪拌した。

例 1 と同じネガフィルムを置いてケミカル灯露光装置（三菱電機製 FL-208-BL-360 ランプ使用）で 4 分間露光した。この露光版を水を入れたブラシ式洗い出し機で 2 分間洗い出してレリーフ像を得た。

グレイスケール感度は16ステップであり、3%網点、2.00 μ 独立点、50 μ 細線とも完全に再現されていた。また露光版の硬度はシヨアAで85、シヨアD35であり、きわめて柔軟性に富むものであつた。

この版を使用して印刷を行なつたところ，良好なインキの着肉を示し，かつシャープな印刷物が得られ，ビジネスフォーム用の版材として適当であることがわかつた。

实施例 3

トリエチレングリコール 1 モルとメタクリル酸
グリシジル 2 モル，ホウフツ化亜鉛 0.5 重量%，
ハイドロキノンモノメチルエーテル 0.05 重量%
を 3 ツ口フラスコに仕込み，50℃で反応させた。
ガスクロマトグラフィーでメタクリル酸グリシジル

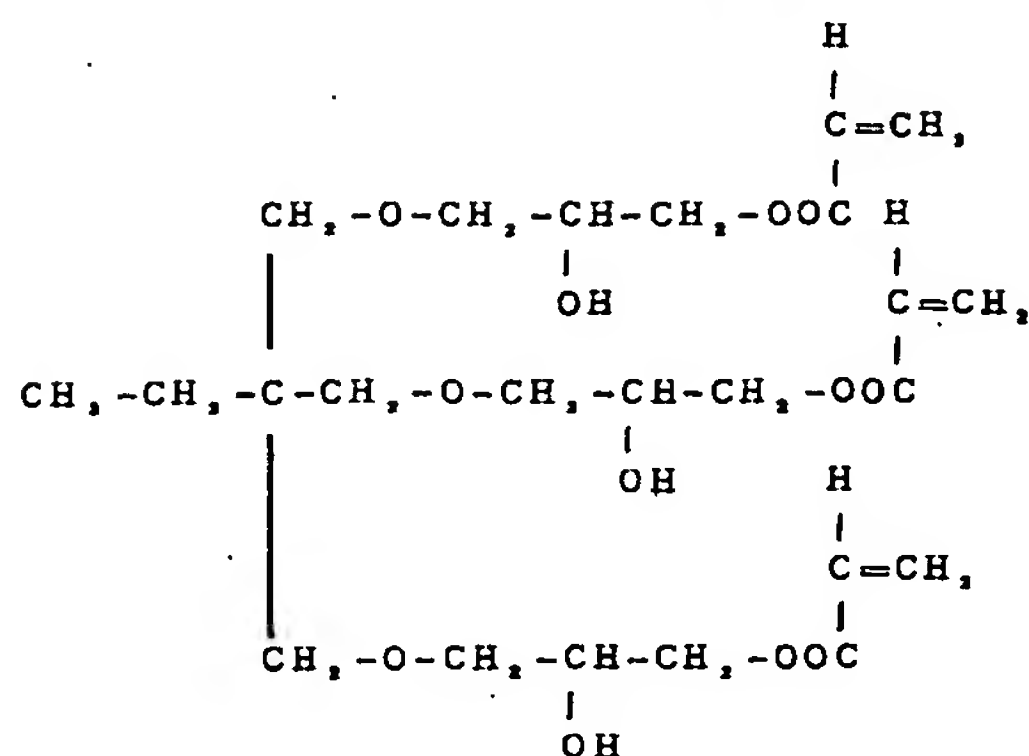
次いで、上記のトリエチレングリコールとメタクリル酸グリシジルの付加反応で合成した多官能ビニルモノマ 100 部，副光架橋剤としてキシリレンジアミン 1 モルとメタクリル酸グリシジル 4 モルを反応させて得られた 4 官能性ビニルモノマを 10 部，光増感剤としてベンゾインエチルエーテルを 2 部，熱重合防止剤としてハイドロキノン を 0.05 部添加して 80℃で 3 時間混合攪拌した。その後，脱泡を行ない実施例 1 と同じ操作で厚さ 2 mm の基板つき感光性凸版材を得た。

この凸版材を実施例 1 と同じ方法で製版したところ、グレイスケール感度は 15 ステップであり、3%網点、200 μ 独立点、50 μ 細線など全ての画像が忠実に再現されていた。版の硬度はショア D 42 であった。

实施例 4

トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル 1 モルとアクリル酸 3 モル，ハイドロキノンモノメチルエーテル 0.5 重量部を 3 ツ口フラスコに入れて 90℃で 8 時間反応させた。その結果，下

記のような3官能のビニルモノマが生成していることが赤外吸収スペクトルで確認できた。



ポリアミドとしてBASF製「ウルトラアミド-1C」を選び、これをエタノール/水=80/20(重量比)に加熱溶解した。次いで、ポリアミド100部に対してアクリル酸グリシジル10部、上記のトリメチロールプロパントリグリシジルエーテルとアクリル酸から合成された3官能ビニルモノマ100部、光増感剤ジメチルベンジルケタール2部、熱重合防止剤としてヒープチルカテコール0.1重量%を同時に添加して80℃で3

時間混合撹拌した。この原液を分析した結果、約4部のアクリル酸グリシジルがポリアミドと反応していることがわかった。

得られた原液を厚さ0.1mmの鉄板にエポキシ系接着剤を塗布した基板上に流延し、60℃で6時間乾燥して溶剤を除去して厚さ1.0mmの感光材料を得た。

この感光材料を実施例と同じ水銀灯露光機で2分30秒露光し、スプレ式洗い出し機を使用してエタノール/水=80/20(重量比)の現像液で6分間かけて洗い出しを行ないレリーフ像を得た。レリーフはネガフィルム全ての画線を忠実に再現していることがわかった。版の硬度はパーコール硬度65であつた。生版を40℃、RH80%に6ヶ月間保存したが版面への多官能ビニルモノマ等の析出は全く認められなかつた。

特許出願人 東レ株式会社